

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-146505
(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl. C08F 12/24
C08K 5/00
C08L 25/18
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-265052 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
MATSUSHITA ELECTRONICS
INDUSTRY CORP

(22)Date of filing : 01.09.2000 (72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
WATANABE ATSUSHI
HARADA YUJI
NAKAJIMA MUTSUO
SASAKO MASARU
KISHIMURA SHINJI

(30)Priority

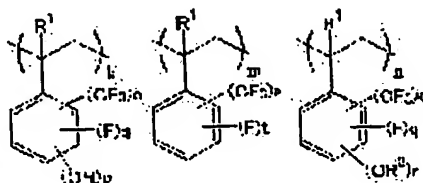
Priority number : 11253929 Priority date : 08.09.1999 Priority country : JP

(54) POLYMER COMPOUND, CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material which absorbs only a small amount of light particularly in an F2 excimer laser exposure wavelength and which is suitable for simple and easy formation of a fine pattern that is perpendicular to a substrate surface and thus is suitable for forming a fine pattern for an ultra-large scale integrated circuit.

SOLUTION: This polymer has a repeating unit represented by general formula (1) (wherein R1 is H, IC or a 1-20C straight-chain, branched or cyclic alkyl group, a fluorinated alkyl group or a chlorinated alkyl group; R2 is an acid-unstable group; (o), (p), (q), (r), (s) and (t) satisfy each the relationships of $0 \leq o < 5$, $0 < p \leq 5$, $0 \leq q < 5$, $0 < r \leq 5$, $0 \leq s \leq 5$, $0 \leq t \leq 5$, $0 \leq o+q < 5$, $0 < s+t \leq 5$, $0 < o+p+q \leq 5$ and $0 < o+q+r \leq 5$; and (k), (m) and (n) satisfy each the relationships of $0 < k < 1$, $0 \leq m < 1$, $0 \leq n < 1$, and $k+m+n=1$).



(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F 12/24		C 0 8 F 12/24	
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)			

(21)出願番号 特願2000-265052(P2000-265052)

(22)出願日 平成12年 9月 1日(2000. 9. 1)

(31)優先権主張番号 特願平11-253929

(32)優先日 平成11年 9月 8日(1999. 9. 8)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(71)出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町 1 番 1 号

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外 2 名)

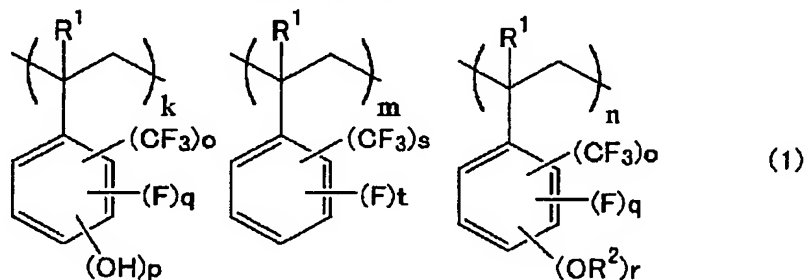
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

* 位を含む高分子化合物。

【解決手段】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単*



(式中、 R^1 はH、C1又はC1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基又は塩素化されたアルキル基である。 R^2 は酸不安定基であり、 o, p, q, r, s, t は、 $0 \leq o < 5$ 、 $0 < p \leq 5$ 、 $0 \leq q < 5$ 、 $0 < r \leq 5$ 、 $0 \leq s \leq 5$ 、 $0 \leq t \leq 5$ の範囲であり、かつ $0 \leq o + q < 5$ 、 $0 < s + t \leq 5$ 、 $0 < o + p + q \leq 5$ 、 $0 < o + q + r \leq 5$ を満足する数であり、 k, m, n は、 $0 < k < 1$ 、 $0 \leq m <$

1 、 $0 \leq n < 1$ であり、かつ $k + m + n = 1$ を満足する数である。)

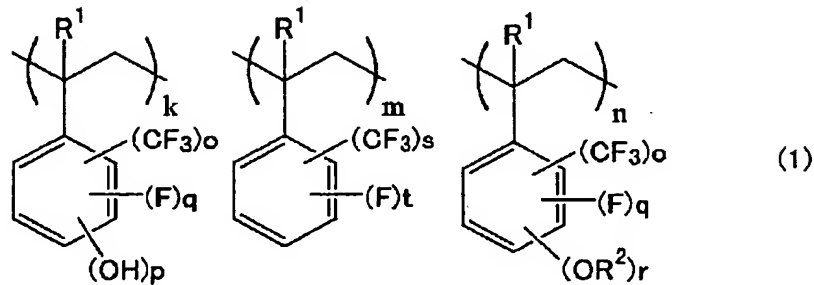
【効果】 本発明のレジスト材料は、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単*

*位を含む高分子化合物。

【化1】



(式中、 R^1 は水素原子、塩素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基又は塩素化されたアルキル基である。 R^2 は酸不安定基であり、 o, p, q, r, s, t は、 $0 \leq o < 5, 0 < p \leq 5, 0 \leq q < 5, 0 < r \leq 5, 0 \leq s \leq 5, 0 \leq t \leq 5$ の範囲であり、かつ $0 \leq o + q < 5, 0 < s + t \leq 5, 0 < o + p + q \leq 5, 0 < o + q + r \leq 5$ を満足する数であり、 k, m, n は、 $0 < k < 1, 0 \leq m < 1, 0 \leq n < 1$ であり、かつ $k + m + n = 1$ を満足する数である。)

【請求項2】 上記一般式(1)で示される高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、
(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、
(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤、(D) 架橋剤を含有することを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料。

【請求項5】 更に、塩基性化合物を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は5記載のレジスト材料。

【請求項7】 (1) 請求項2乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適した化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びに化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景に

は、投影レンズの高NA化、レジスト材料の性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18ミクロンルールのデバイスの量産も可能となってきた。レジスト材料の高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に主流なレジスト材料となった。

【0003】KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13 μ m以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。かかる点から、透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号、WO97/33198号公報)が、更に0.10 μ m以下の微細化が期待できるF₂(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。

【0004】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、300nm以下、特にF₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₂(126nm)などの真空紫外光における透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含む化学増幅レジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本

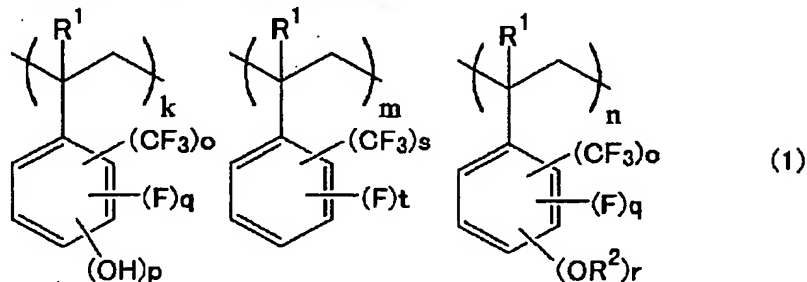
20

30

40

50

発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含むフッ素化されたポリビニルフェノールをベースとする樹脂を用いることによって、透明性とアルカリ可溶性を確保*



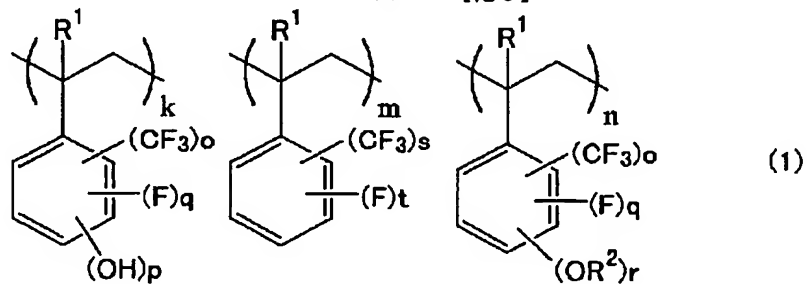
(式中、R¹は水素原子、塩素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基又は塩素化されたアルキル基である。R²は酸不安定基であり、o, p, q, r, s, tは、 $0 \leq o < 5$ 、 $0 < p \leq 5$ 、 $0 \leq q < 5$ 、 $0 < r \leq 5$ 、 $0 \leq s \leq 5$ 、 $0 \leq t \leq 5$ の範囲であり、かつ $0 \leq o + q < 5$ 、 $0 < s + t \leq 5$ 、 $0 < o + p + q \leq 5$ 、 $0 < o + q + r \leq 5$ を満足する数であり、k, m, nは、 $0 < k < 1$ 、 $0 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n < 1$ であり、かつ $k + m + n = 1$ を満足する数である。)

【0007】即ち、本発明者の検討によると、ポリビニルフェノールにおいては160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するが、実用的レベルにはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した。しかしながら、アクリルに対してフェノールは、エッチング耐性や、アルカリ可溶性及び基板との密着性において優れた特性を示し、更にハロゲン置換、その中でも特にフッ素置換されたものがウィンドウを大きくすることによって透過率向上効果があり、実用的に近い透過率を得ることができることを知見したものである。

【0008】従って、本発明は、下記高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：上記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物。

※



【0011】ここで、R¹は水素原子、塩素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル

*したレジスト材料が得られることを知見した。

【0006】

【化2】

※請求項2：上記一般式(1)で示される高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項3：

(A) 請求項1記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

20 請求項4：

(A) 請求項1記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤、(D) 架橋剤を含有することを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料。

請求項5：更に、塩基性化合物を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

請求項6：更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は5記載のレジスト材料。

請求項7：

(1) 請求項2乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

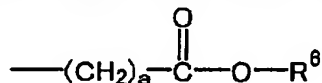
本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものである。

【0010】

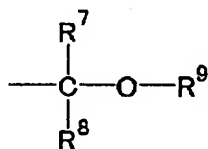
【化3】

基又はフッ素化されたもしくは塩素化されたアルキル基である。

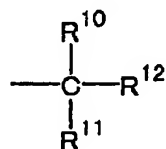
【0012】この場合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基などが挙げられる。*



(2)

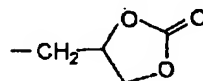
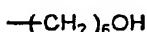
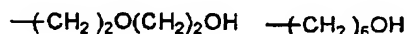
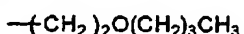
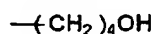


(3)



(4)

【0015】式(2)において、 R^6 は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(3)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサネ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。 a は0～※



【0018】 R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 、 R^8 と R^9 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^7 、 R^8 、 R^9 は

*また、塩素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部が塩素原子で置換されたものであり、クロロメチル基などが挙げられる。

【0013】また、 R^2 は酸不安定基であり、酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(2)、

(3)で示される基、下記式(4)で示される炭素数4～40の三級アルキル基、炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0014】

【化4】

※6の整数である。

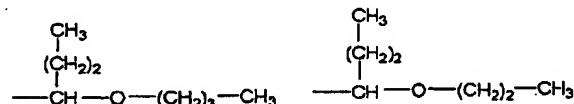
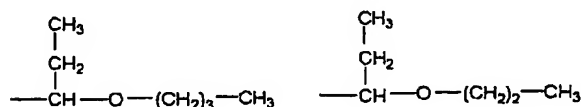
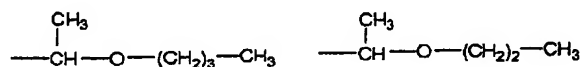
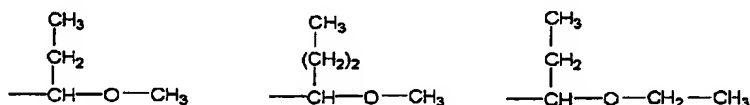
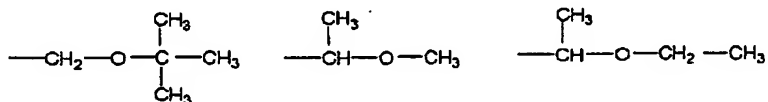
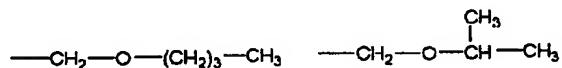
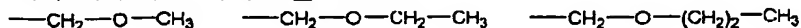
【0016】式(3)において、 R^7 、 R^8 は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^9 は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0017】

【化5】

それぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0019】上記式(2)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1*10



【0022】上記式(3)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(3)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0023】次に、式(4)においてR¹⁰、R¹¹、R¹²

*-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピランオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0020】上記式(3)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0021】

【化6】

は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R¹⁰とR¹¹、R¹⁰とR¹²、R¹¹とR¹²とは互いに結合して環を形成してもよい。

【0024】式(4)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1

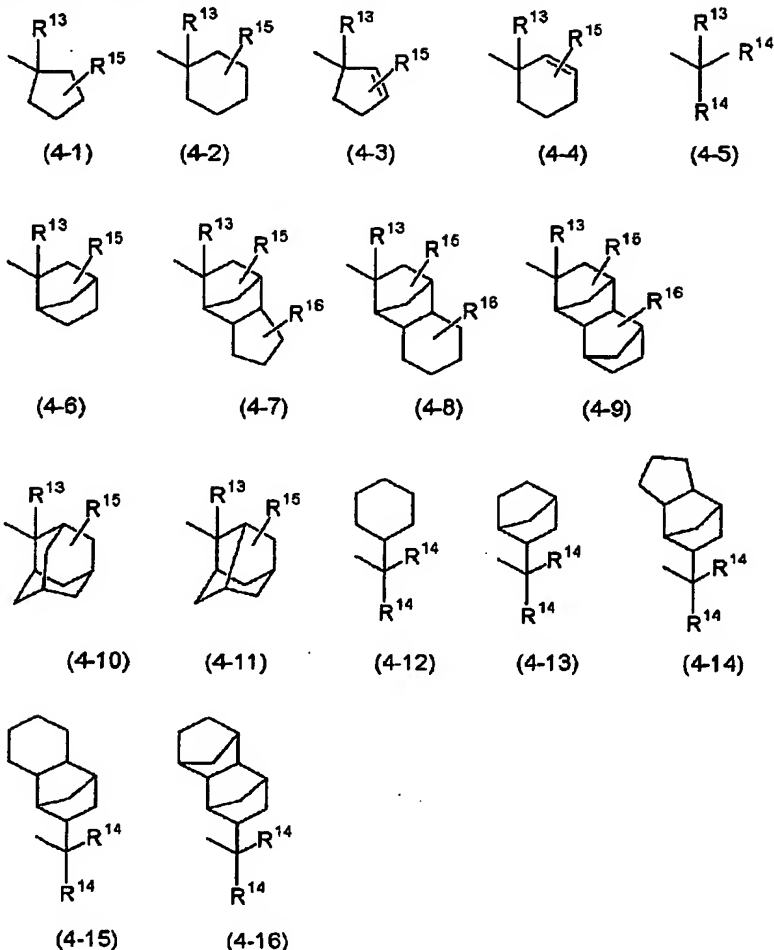
ーエチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0025】また、三級アルキル基としては、下記に示*

*す式(4-1)から(4-16)を具体的に挙げることもできる。

【0026】

【化7】



【0027】ここで、R¹³、R¹⁴は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基等を例示できる。R¹⁵は水素原子、炭素数1~6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1~6のヘテロ原子を介してもよいアルキル基等の1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、-OH、-OR (Rは炭素数1~20、特に1~16のアルキル基、以下同じ)、-O-, -S-, -S(=O)-, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NH-, -NR-として含有又は介在することができる。

【0028】R¹⁶としては、水素原子、又は炭素数1~20、特に1~16のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基などを挙げることができ、これらは直鎖

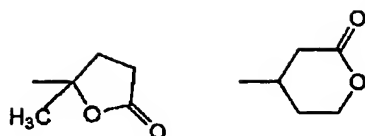
状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示できる。

【0029】また、R²の酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0030】炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0031】

【化8】



【0032】また、式(1)において、 $0 \leq o < 5$ 、 $0 < p \leq 5$ 、 $0 \leq q < 5$ 、 $0 < r \leq 5$ 、 $0 \leq s \leq 5$ 、 $0 \leq t \leq 5$ の範囲であり、 $0 \leq o + q < 5$ 、 $0 < s + t \leq 5$ 、 $0 < o + p + q \leq 5$ 、 $0 < o + q + r \leq 5$ である。

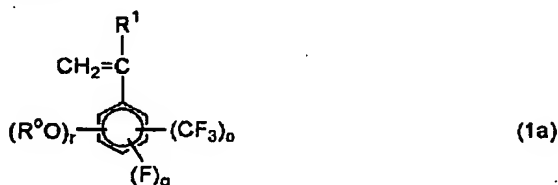
【0033】 k 、 m 、 n は、 $0 < k < 1$ 、 $0 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n < 1$ であり、 $k + m + n = 1$ であるが、 $0.1 \leq k \leq 0.9$ 、特に $0.2 \leq k \leq 0.8$ であり、 $0.1 \leq n \leq 0.9$ 、特に $0.2 \leq n \leq 0.8$ であり、また $0.3 \leq k + n \leq 1$ 、特に $0.4 \leq k + n \leq 1$ であることが好ましい。

【0034】本発明の高分子化合物は、重量平均分子量が1,000~1,000,000、特に2,000~100,000であることが好ましい。

【0035】上記高分子化合物を製造する場合、下記一般式(1a)のモノマーを使用することができる。

【0036】

【化9】



(式中、 R^1 、 o 、 q 、 r は上記と同じ意味を示す。 R^o はフェノールの保護基を表す。)

【0037】なお、 R^o としては、メチル基、ビニル基、アリル基、ベンジル基、並びに下記一般式(i)、(ii)、(iii)、(iv)及び(v)で表される基を挙げることができる。

【0038】

【化10】



(i)



(ii)



(iii)



(iv)



(v)

【0039】式中、 R^a は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表す。 R^b 、 R^c はそれぞれ水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、 R^d は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基又はオキソアルキル基であり、 R^e と R^f 、 R^g と R^h 、 R^i と R^j はそれぞれ結合して炭素数3~12の環状構造を形成してもよい。 R^k は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基又はオキソアルキル基であり、 R^e と R^f 、 R^g と R^h 、 R^i と R^j はそれぞれ結合して炭素数3~12の環状構造を形成してもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。 R^k は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基又はオキソアルキル基を示し、 z は0~10の整数である。

【0040】上記モノマーの製造方法としては、下記一般式(vi)で示されるベンゼン誘導体と下記一般式(vii)で示されるビニル誘導体とをクロスカップリングさせることにより得るという方法が一般的である。

【化11】



(vi)



(vii)

(R^1 、 R^2 、 o 、 q 、 r は上記と同じ意味を示し、 X は

ハロゲン原子、特にブrom原子、ヨウ素原子を表す。)

【0041】このクロスカップリングの際に式(vi)又は(vii)から調製される有機金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機銅化合物、有機チタン化合物、有機スズ化合物等を挙げることができる。また、このクロスカップリングの際には、パラジウム、ニッケル、銅などの遷移金属触媒が必要とされるが、パラジウム触媒としては、例えばテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ジ(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)パラジウム(0)等の0価のパラジウム化合物、あるいは酢酸パラジウム、塩化パラジウム、

【1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン】パラジウム(II)クロリド等の2価のパラジウム化合物やこれらと配位子からなる錯体化合物、又はこれらの2価のパラジウム化合物と還元剤の組み合わせ等を用いることができる。

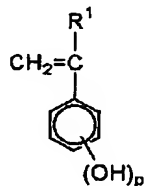
【0042】ニッケル触媒としては、(1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン)ニッケルクロライド(II)、(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)ニッケルクロライド(II)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルクロライド(II)等の2価のニッケル化合物やテトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)等の0価のニッケル化合物を挙げることができる。

【0043】銅化合物としては、塩化銅(I)、臭化銅(I)、ヨウ化銅(I)、シアン化銅(I)等の1価の銅塩、塩化銅(II)、臭化銅(II)、ヨウ化銅(II)、シアン化銅(II)、酢酸銅(II)等の2価の銅塩、ジリチウムテトラキュープレート等の銅錯体が挙げられる。

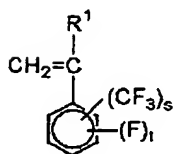
【0044】また、必要に応じ、下記式(1b)、(1c)のモノマーを使用することもできる。

【0045】

【化12】



(1b)



(1c)

(R¹, p, s, tは上記と同じ意味を示す。)

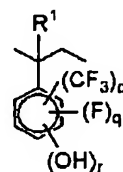
【0046】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記モノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行

う。重合反応は開始剤(あるいは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0047】なお、上記式(1a)を用いて重合した場合、得られたポリマーよりR^oの保護基を脱離し、下記式のポリマー単位とすることができる。

【0048】

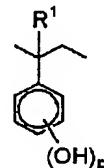
【化13】



【0049】このポリマー単位、あるいは上記式(1b)から得られる下記ポリマー単位において、これらのフェノール性水酸基には、常法に従い、R²の酸不安定基を導入することができる。

【0050】

【化14】



【0051】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型のレジスト材料として使用することができる。

【0052】従って、本発明は、[I](A)上記高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、及び、[II](A)上記高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤、(D)架橋剤を含有することを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料を提供する。

【0053】この場合、これらレジスト材料に、更に(E)塩基性化合物、(F)溶解阻止剤を配合してもよい。

【0054】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂(本発明の高分子化合物)、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノ

ール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びそれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0055】なお、有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して200～5,000重量部、特に400～3,000重量部である。

【0056】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(11)のオニウム塩、式(12)のジアゾメタン誘導体、式(13)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドールスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0057】 $(R^{30})_b \cdot M^+ K^-$ (11)

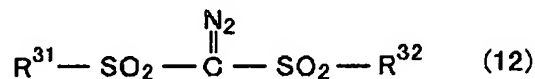
(但し、 R^{30} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、bは2又は3である。)

【0058】 R^{30} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

*ル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0059】

【化15】

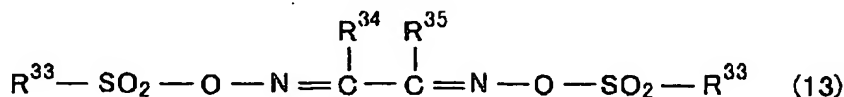


(但し、 R^{31} 、 R^{32} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

【0060】 R^{31} 、 R^{32} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0061】

【化16】



(但し、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭

ル基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭

素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0062】 R^{33} , R^{34} , R^{35} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{31} , R^{32} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{34} , R^{35} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0063】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホ

ニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸 2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸 2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシ

イミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0064】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して0.2~15重量部、特に0.5~8重量部とすることが好ましく、0.2重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15重量部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0065】(E)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0066】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、

芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0067】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0068】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)ア

ミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

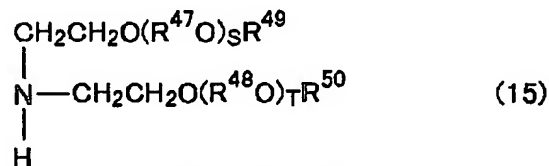
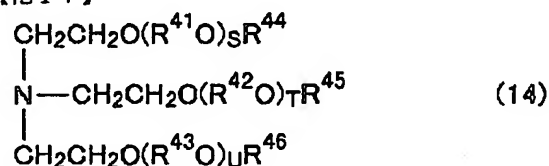
【0069】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒ

ドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0070】更に、下記一般式(14)及び(15)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0071】

【化17】



(式中、 R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{47} , R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{49} , R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S, T, Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S, T, U=0のとき、 R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{49} , R^{50} は水素原子を含まない。)

【0072】ここで、 R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{47} , R^{48} の

アルキレン基としては、炭素数 1~20、好ましくは 1~10、更に好ましくは 1~8 のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0073】また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} のアルキル基としては、炭素数 1~20、好ましくは 1~8、更に好ましくは 1~6 のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0074】更に、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} が環を形成する場合、その環の炭素数は 1~20、より好ましくは 1~8、更に好ましくは 1~6 であり、またこれらの環は炭素数 1~6、特に 1~4 のアルキル基が分岐していてもよい。

【0075】S、T、U はそれぞれ 0~20 の整数であり、より好ましくは 1~10、更に好ましくは 1~8 の整数である。

【0076】上記式 (14)、(15) の化合物として、具体的には、トリス {2-(メトキシメトキシ)エチル} アミン、トリス {2-(メトキシエトキシ)エチル} アミン、トリス {2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル} アミン、トリス {2-(2-メトキシエトキシ)エチル} アミン、トリス {2-(1-メトキシエトキシ)エチル} アミン、トリス {2-(1-エトキシプロポキシ)エチル} アミン、トリス {2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル} アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6 等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス {2-(メトキシメトキシ)エチル} アミン、トリス {2-(2-メトキシエトキシ)エチル} アミン、トリス {2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル}

アミン、1-アザ-15-クラウン-5 等が好ましい。

【0077】なお、上記塩基性化合物は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂 100 重量部に対して 0.01~2 重量部、特に 0.01~1 重量部が好適である。配合量が 0.01 重量部より少ないと配合効果がなく、2 重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0078】次に、(F) 成分の溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量 3,000 以下の化合物、特に 2,500 以下の低分子量のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。

【0079】分子量 2,500 以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、ビスフェノール A、ビスフェノール H、ビスフェノール S、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、 R^2 と同様のものが挙げられる。

【0080】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-*tert*-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4'-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸 *tert*-ブチル、4,4'-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸 *tert*-ブチル、4,4'-ビス(4'-*tert*-ブトキシフェニル)吉草酸 *tert*-ブチル、4,4'-ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸 *tert*-ブチル、4,4'-ビス(4'-*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸

tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン等が挙げられる。

【0081】本発明のレジスト材料中の溶解阻止剤〔F〕成分の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。20重量部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0082】またネガ型レジスト材料における(D)成分の酸の作用により架橋構造を形成する酸架橋剤として、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ、置換グリコール誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が化学増幅ネガ型レジスト材料の酸架橋剤として好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び未置換ビス-ヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール性化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA及び1, 4

-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるがレジスト材料中の全固形分に対して1~25重量部、好ましくは5~15重量部である。これらは単独でも2種以上併用してもよい。

【0083】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0084】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサライド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくはフロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0085】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャー(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特

に高エネルギー線の中でも254～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0086】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0087】

【実施例】以下、参考例、並びに実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0088】【参考例1】4-tert-ブトキシ-2,3-ジフルオロスチレンの合成1Lの反応器に4-tert-ブトキシ-2,3-ジフルオロ-1-ヨードベンゼン31.2g(0.10mol)とテトラヒドロフラン(以後、THFと略する)100mlを仕込んで60℃に加温した。ここに、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.16g(1mmol)を加え、次いでビニル亜鉛クロリドの1MのTHF溶液120mlを滴下した。滴下終了後30分熟成した後、反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ、更に常法により酢酸エチルで抽出して粗生成物を得た。このものをシリカゲルクロマトグラフィーにより精製して目的物17.6g(収率83%)を得た。

IR(ν): 2980, 1500, 1470, 1369, 1302, 1161, 1049, 949, 860 (cm⁻¹)

¹H-NMR: 1.37ppm 9H(s)

5.37ppm 1H(d)

5.78ppm 1H(d)

6.74-6.84ppm 2H(m)

7.06-7.15ppm 1H(m)

【0089】【参考例2】4-tert-ブトキシ-2,6-ジフルオロスチレンの合成参考例1の4-tert-ブトキシ-2,3-ジフルオロ-1-ヨードベンゼンの代わりに、4-tert-ブトキシ-2,6-ジフルオロ-1-ヨードベンゼンを用いて、参考例1と同様の操作で目的物を得た。

【0090】【実施例、比較例】

合成例

【合成例1】ポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)の合成
2Lのフラスコ中でアセトキシスチレン66gと4-フルオロスチレン50gをトルエン560mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを5.5gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0091】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈殿・分離したところ、97gの白色重合体ポリ(4-アセトキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)が得られた。このポリマーを3Lのフラスコに移し、メタノール500g、アセトン400gに溶解させた後、トリエチルアミン97g、純水50gを添加し、60℃まで昇温して20時間加水分解反応を行った。反応液を濃縮後、酢酸150gを溶かした純水20L中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトンに溶かし、純水20L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた85gの白色重合体[ポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)]は光散乱法により重量平均分子量が9,800g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.60の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRを測定することにより、ポリマー中に4-ヒドロキシスチレンと4-フルオロスチレンがほぼ1:1で含まれていることが確認できた。

【0092】【合成例2】ポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の合成

2Lのフラスコ中で2,3-ジフルオロ-4-tert-ブトキシスチレン100gをトルエン460mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを3.1gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール/水(4:1)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈殿・分離したところ、90gの白色重合体ポリ(2,3-ジフルオロ-4-tert-ブトキシスチレン)が得られた。このポリマーを2Lのフラスコに移し、アセトンに溶解させて15%溶液とした。この溶液を60℃まで加温し、少しずつ12N塩酸46mlを滴下後、7時間脱保護反応を行った。反応液にピリジン66gを添加した後濃縮し、純水5L中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトンに溶かし、純水5L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた81gの白色重合体[ポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)]は光散乱法により重量平均分子量が8,700g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が

1. 65の重合体であることが確認できた。

【0093】[合成例3] ポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の合成

2 Lのフラスコ中で2, 6-ジフルオロ-4-tert-ブトキシスチレン100 gをトルエン460 mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを3.1 gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール/水(4:1)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈殿・分離したところ、88 gの白色重合体ポリ(2, 3-ジフルオロ-4-tert-ブトキシスチレン)が得られた。このポリマーを2 Lのフラスコに移し、アセトンに溶解させて15%溶液とした。この溶液を60℃まで加温し、少しずつ12 N塩酸45 mlを滴下後、7時間脱保護反応を行った。反応液にピリジン65 gを添加した後濃縮し、純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトンに溶かし、純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた81 gの白色重合体[ポリ(2, 3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)]は光散乱法により重量平均分子量が8,800 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.67の重合体であることが確認できた。

【0094】[合成例4] ポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)のテトラヒドロピラニル化

300 mlのフラスコに合成例1で得られたポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)20 g、トリフルオロメタンスルホン酸0.6 g、THF100 mlを仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗より3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン0.7 gを滴下し、室温で1時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン40 gに溶かし、20 gの酢酸を溶かした純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン40 gに溶かし、純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた15 gの白色重合体は¹H-NMRより4-ヒドロキシスチレンの水酸基の10%がテトラヒドロピラニル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が11,500 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.70の重合体であることが確認できた。

【0095】[合成例5] ポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)のエトキシエチル化

300 mlのフラスコに合成例1で得られたポリ(4-

ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)20 g、トリフルオロメタンスルホン酸0.6 g、THF100 mlを仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりエチルビニルエーテル0.60 gを滴下し、室温で1時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン40 gに溶かし、20 gの酢酸を溶かした純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン40 gに溶かし、純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた15.5 gの白色重合体は¹H-NMRより4-ヒドロキシスチレンの水酸基の10%がエトキシエチル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が11,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.65の重合体であることが確認できた。

【0096】[合成例6] ポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)のエトキシプロピル化

300 mlのフラスコに合成例1で得られたポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)20 g、トリフルオロメタンスルホン酸0.6 g、THF100 mlを仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりエチルプロピルエーテル0.71 gを滴下し、室温で1時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン40 gに溶かし、20 gの酢酸を溶かした純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン40 gに溶かし、純水5 L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.5 gの白色重合体は¹H-NMRより4-ヒドロキシスチレンの水酸基の10%がエトキシプロピル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が12,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.70の重合体であることが確認できた。

【0097】[合成例7] ポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)のtert-ブトキシカルボニル化

500 mlのフラスコに合成例1で得られたポリ(4-ヒドロキシスチレン)/ポリ(4-フルオロスチレン)共重合体(1:1)20 g、ピリジン250 mlを仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりジ(tert-ブチル)ジカーボネート1.6 gを溶解したテトラヒドロフラン10 mlを滴下し、室温で1時間反応させた。溶媒を減圧下で留去し、得られた粗ポリマーをアセ

トン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを純水 5 L で二回洗浄した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 15.0 g の白色重合体は¹H-NMR より 4-ヒドロキシスチレンの水酸基の 8% が *tert*-ブトキシカルボニル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 12,500 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が 1.67 の重合体であることが確認できた。

【0098】【合成例 8】ポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)のテトラヒドロピラニル化
300 ml のフラスコに合成例 2 で得られたポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0.6 g、THF 100 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗より 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 2.48 g を滴下し、室温で 1 時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、20 g の酢酸を溶かした純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 14.5 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の 20% がテトラヒドロピラニル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 9,500 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が 1.66 の重合体であることが確認できた。

【0099】【合成例 9】ポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)のエトキシエチル化
300 ml のフラスコに合成例 2 で得られたポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0.6 g、THF 100 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりエチルビニルエーテル 2.12 g を滴下し、室温で 1 時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、20 g の酢酸を溶かした純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 15.0 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の 20% がエトキシエチル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 9,000 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が 1.66 の重合体であることが確

認できた。

【0100】【合成例 10】ポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)のエトキシプロピル化
300 ml のフラスコに合成例 2 で得られたポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0.6 g、THF 100 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりエチルプロピルエーテル 2.54 g を滴下し、室温で 1 時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、20 g の酢酸を溶かした純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 14.9 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の 20% がエトキシプロピル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 9,700 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が 1.71 の重合体であることが確認できた。

【0101】【合成例 11】ポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の *tert*-ブトキシカルボニル化
500 ml のフラスコに合成例 2 で得られたポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、ピリジン 250 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりジ(*tert*-ブチル)ジカーボネート 6.15 g を溶解したテトラヒドロフラン 15 ml を滴下し、室温で 1 時間反応させた。溶媒を減圧下で留去し、得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを純水 5 L で二回洗浄した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 14.5 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の 18% が *tert*-ブトキシカルボニル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 9,900 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が 1.68 の重合体であることが確認できた。

【0102】【合成例 12】ポリ(2,6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)のテトラヒドロピラニル化
300 ml のフラスコに合成例 3 で得られたポリ(2,6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0.6 g、THF 100 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗より 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 2.48 g を滴下し、室温で 1 時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添

加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、20 g の酢酸を溶かした純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 15.0 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の 19% がテトラヒドロピラニル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 10,700 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が 1.66 の重合体であることが確認できた。

【0103】【合成例 13】ポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)のエトキシエチル化
300 ml のフラスコに合成例 3 で得られたポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0.6 g、THF 100 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりエチルビニルエーテル 2.12 g を滴下し、室温で 1 時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、20 g の酢酸を溶かした純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 14.8 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の 21% がエトキシエチル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 10,000 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が 1.68 の重合体であることが確認できた。

【0104】【合成例 14】ポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)のエトキシプロピル化
300 ml のフラスコに合成例 3 で得られたポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0.6 g、THF 100 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりエチルプロピルエーテル 2.54 g を滴下し、室温で 1 時間熟成を行った。反応系にトリエチルアミンを添加して反応を停止させ、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、20 g の酢酸を溶かした純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 14.5 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の

20% がエトキシプロピル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 11,000 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が 1.70 の重合体であることが確認できた。

【0105】【合成例 15】ポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)のtert-ブトキシカルボニル化

500 ml のフラスコに合成例 3 で得られたポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン) 20 g、ピリジン 250 ml を仕込んだ。室温で攪拌しながら、滴下漏斗よりジ(tert-ブチル)ジカーボネート 6.15 g を溶解したテトラヒドロフラン 15 ml を滴下し、室温で 1 時間反応させた。溶媒を減圧下で留去し、得られた粗ポリマーをアセトン 40 g に溶かし、純水 5 L 中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを純水 5 L で二回洗浄した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 14.8 g の白色重合体は¹H-NMR よりポリ(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシスチレン)の水酸基の 19% がtert-ブトキシカルボニル化されていることがわかった。また、このポリマーは光散乱法により重量平均分子量が 12,500 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が 1.69 の重合体であることが確認できた。

【0106】ポリマーの評価

上記合成例で得られたポリマー 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 g に十分に溶解させ、0.2 μm のフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。一方、分子量 10,000、分散度(=Mw/Mn) 1.10 の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の 30% をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを合成し、比較例ポリマー 1 とした。また、分子量 15,000、分散度 1.7 のポリメチルメタクリレートと比較例ポリマー 2、メタ/バラ比 40/60 で分子量 9,000、分散度 2.5 のノボラックポリマーを比較例ポリマー 3 とした。得られたポリマー 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 g に十分に溶解させ、0.2 μm のフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。これらのポリマー溶液を MgF₂ 基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて 100℃ で 90 秒間ベークし、厚さ 300 nm のポリマー層を MgF₂ 基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて 248 nm、193 nm、157 nm におけるポリマーの透過率を測定した。結果を表 1 に示す。また、上記ポリマー溶液を Si 基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて 100℃ で 90 秒間ベークし、厚さ 300 nm のポリマー層を Si 基板上に作成し、ドライエッチング耐性を以下の 2 系統の条件で評価した。結果を表 2 に示

す。

【0107】(1) CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	1300W
ギャップ	9mm
CHF_3 ガス流量	30ml/min
CF_4 ガス流量	30ml/min
Arガス流量	100ml/min
時間	60sec

(2) Cl_2/BCl_3 系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
Cl_2 ガス流量	30ml/min
BCl_3 ガス流量	30ml/min
CHF_3 ガス流量	100ml/min
O_2 ガス流量	2ml/min
時間	360sec

【0108】

【表1】

ポリマー	透過率248nm (%)	透過率193nm (%)	透過率157nm (%)
合成例1ポリマー	88	7	18
合成例2ポリマー	88	9	21
合成例3ポリマー	88	8	19
合成例4ポリマー	88	8	20
合成例5ポリマー	88	9	18
合成例6ポリマー	87	8	20
合成例7ポリマー	89	9	18
合成例8ポリマー	87	10	30
合成例9ポリマー	88	11	28
合成例10ポリマー	88	10	30
合成例11ポリマー	89	9	29
合成例12ポリマー	88	12	33
合成例13ポリマー	88	13	31
合成例14ポリマー	89	13	33
合成例15ポリマー	89	12	31
比較例ポリマー1	85	1	3
比較例ポリマー2	90	70	1
比較例ポリマー3	70	1	6

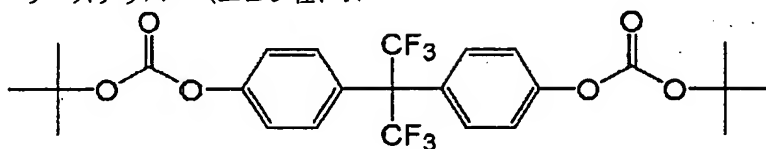
【0109】

【表2】

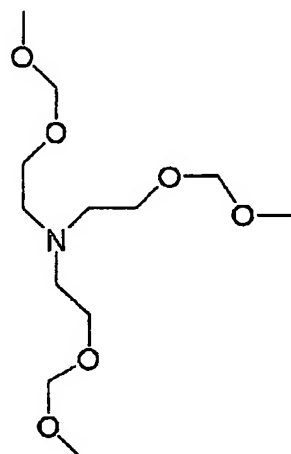
ポリマー名	CHF ₃ /CF ₄ 系 がスッチング速度 (nm/min)	Cl ₂ /BCl ₃ 系 がスッチング速度 (nm/min)
合成例1ポリマー	95	103
合成例2ポリマー	92	103
合成例3ポリマー	93	105
合成例4ポリマー	109	120
合成例5ポリマー	110	128
合成例6ポリマー	112	125
合成例7ポリマー	115	120
合成例8ポリマー	116	122
合成例9ポリマー	118	130
合成例10ポリマー	119	132
合成例11ポリマー	125	125
合成例12ポリマー	122	122
合成例13ポリマー	120	128
合成例14ポリマー	122	130
合成例15ポリマー	128	125
比較例ポリマー1	110	210
比較例ポリマー2	180	350
比較例ポリマー3	90	110

【0110】レジスト評価

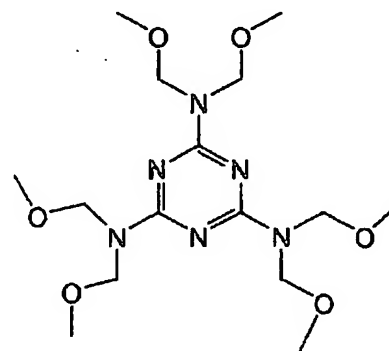
次に、上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。得られたレジスト液を、シリコンウエハーにDUV-30（日産化学製）を55nmの膜厚で成膜して、KrF光（248nm）で反射率を1%以下に抑えた基板の上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間バークし、レジストの厚みを300nmの厚さにした。これをエキシマレーザーステッパー（ニコン社、N



DRI 1



TMMEA



Crosslinker 1

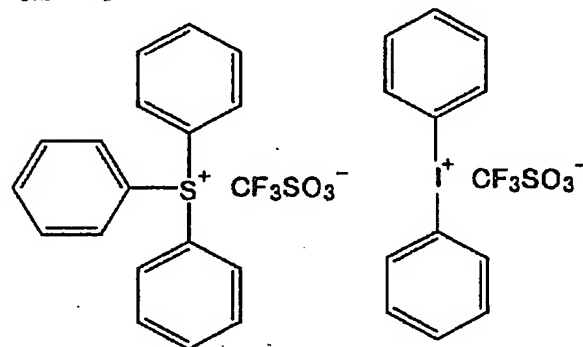
SR-S202A, NA-0.5, σ0.75, 2/3輪帯照明)を用いて露光し、露光後直ちに110℃で90秒間バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、ラインアンドスペースが1:1のパターンを得た。

【0111】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表3に示す。

評価方法：0.25μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

【0112】

【化18】



PAG1

PAG2

【0113】

【化19】

【0114】

* * 【表 3】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤/ 架橋剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/ cm ²)	解像度 (μm)
合成例 4 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	30	0.24
合成例 5 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	20	0.22
合成例 6 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	24	0.22
合成例 7 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	28	0.24
合成例 8 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	24	0.24
合成例 9 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	21	0.22
合成例 10 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	25	0.24
合成例 11 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	32	0.24
合成例 12 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	32	0.24
合成例 13 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	26	0.24
合成例 14 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	29	0.24
合成例 15 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	35	0.24
合成例 4 (100)	PAG2(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	22	0.24
合成例 4 (100)	PAG1(2)	トリエタノール アミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	25	0.22
合成例 4 (100)	PAG1(2)	TMMEA (0.2)	-	PGMEA (1,000)	25	0.22
合成例 4 (100)	PAG1(2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI 1 (20)	PGMEA (1,000)	28	0.24
合成例 1 (100)	PAG2(2)	トリブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1 (10)	PGMEA (1,000)	30	0.24
合成例 2 (100)	PAG2(2)	トリブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1 (10)	PGMEA (1,000)	30	0.24
合成例 3 (100)	PAG2(2)	トリブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1 (10)	PGMEA (1,000)	30	0.24
比較例ポリマー-1 (100)	PAG2(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	30	0.24
比較例ポリマー-2 (100)	PAG2(2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	28	0.24

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート

【0115】表 1, 2, 3 の結果より、本発明の高分子
化合物を用いたレジスト材料は、F₂エキシマレーザー

(157 nm) 付近の波長における十分な透明性と、解
像力と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さいこ
とより、優れた耐ドライエッチング性を有していること
がわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 原田 裕次

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 中島 陸雄
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 笹子 勝
大阪府高槻市幸町1番1号
(72)発明者 岸村 眞治
大阪府高槻市幸町1番1号